



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



⑪ Número de publicación: **2 129 328**

⑫ Número de solicitud: 009601357

⑬ Int. Cl.⁶: C22B 15/00
C22B 3/06

⑭

PATENTE DE INVENCION

B1

⑮ Fecha de presentación: **18.06.1996**

⑯ Fecha de publicación de la solicitud: **01.06.1999**

Fecha de concesión: **23.11.1999**

⑰ Fecha de anuncio de la concesión: **01.01.2000**

⑱ Fecha de publicación del folleto de patente:
01.01.2000

⑲ Titular/es: **Consejo Superior de
Investigaciones Científicas
Serrano, 117
28006 Madrid, ES
Universidad Santiago de Chile**

⑳ Inventor/es: **Alguacil Priego, Francisco José;
Magne Ortega, Luis;
Cobo Guzmán, Antonio;
Gómez Coedo, Aurora;
Dorado López, M^a Teresa y
Cristina del Peso, Carmen**

㉑ Agente: **No consta**

㉒ Título: **Procedimiento para la recuperación de cobre de minerales y materiales metálicos oxidados y/o sulfurados.**

㉓ Resumen:

Procedimiento para la recuperación de cobre de minerales y materiales metálicos oxidados y/o sulfurados.

Procedimiento que consiste en la activación de los minerales con ácido nítrico, por lixiviación, del material resultante de la activación, con agua a un valor de pH adecuado y la recuperación del cobre de la disolución fértil mediante extracción con disolvente empleando agentes de extracción de tipo ácido. Se aplica en los sectores de la tecnología metalúrgica, química y de materiales.

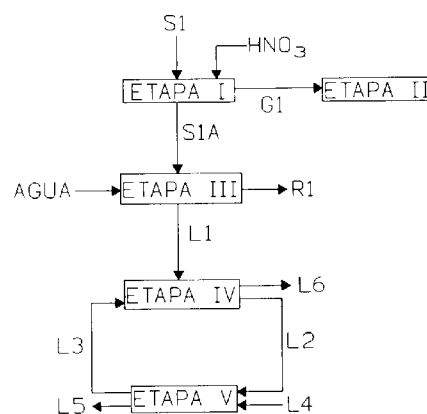


FIGURA UNICA

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el artº 37.3.8 LP.

Venta de fascículos: Oficina Española de Patentes y Marcas. C/Panamá, 1 – 28036 Madrid

ES 2 129 328 B1

DESCRIPCION

Procedimiento para la recuperación de cobre de minerales y materiales metálicos oxidados y/o sulfurados.

Sector de la técnica

La presente invención se encuadra en los sectores de la tecnología metalúrgica, tecnología química y la tecnología de materiales.

Estado de la técnica

En la actualidad la calcopirita y otros sulfuros de cobre constituyen las materias primas más importantes para la obtención de este metal, siendo sus concentrados tratados a través de procesos pirometalúrgicos por vía fusión-conversión-electrorefinación.

Dadas las características propias de estos procesos pirometalúrgicos, se produce una gran interacción con el medio ambiente en lo que se refiere a la producción de elementos contaminantes. Estos problemas ecológicos asociados con los requerimientos energéticos, han incentivado el desarrollo de alternativas hidrometalúrgicas para el tratamiento de los minerales sulfurados.

Entre los subproductos contaminantes que producen los procesos pirometalúrgicos de obtención de cobre, se encuentran los denominados polvos de fundición, en los que el cobre, y en algunos casos otros metales, se encuentran asociados, generalmente en forma de óxidos. Estos polvos se recogen en el desempolvado de los gases de las fundiciones y normalmente el cobre es el elemento mayoritario, por lo que estos materiales se suelen beneficiar en las mismas fundiciones, aunque su reciclado no siempre es beneficioso para el proceso de fusión-conversión. En algunos casos, incluso, el cobre está mayoritariamente presente en el polvo de fundición como cobre metálico.

Una solución para el tratamiento de estos materiales sería un proceso por vía hidrometalúrgica que permitiera de forma sencilla la integración de una disolución de lixiviación, rica en cobre, en el circuito de extracción con disolventes electroobtenición, para obtener como producto final cátodo de cobre, siendo este el producto más valioso para comercializar este metal. Además el producto final es de igual o mejor calidad que el obtenido por la vía tradicional (electrorefino).

Siguiendo esta vía, la presente invención emplea un procedimiento que consiste en someter a estos minerales y materiales a un tratamiento que incluya varias etapas esenciales. Algunas de estas etapas, consideradas aisladamente, son conocidas, pero al unirse adecuadamente constituyen un nuevo proceso que permite la separación y recuperación del cobre contenido en los mismos.

Descripción de la invención

La presente invención describe un procedimiento para la recuperación de cobre, y de otros elementos valiosos, a partir de diversas materias primas y secundarias mediante una etapa de activación o curado de estas con ácido nítrico, que permite la oxidación de las mismas.

El material obtenido en esta etapa de activación a continuación se lixivia con agua, a un pH determinado, con el fin de solubilizar al cobre y separar al mismo de la disolución fértil que se obtiene, mediante una etapa de extracción con

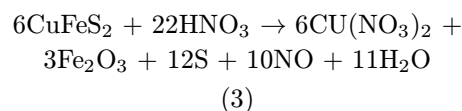
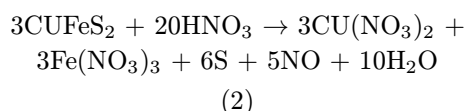
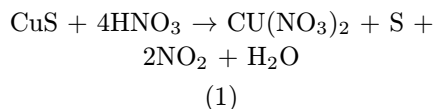
disolventes. Como agente de extracción con disolventes se pueden emplear agentes de extracción de tipo ácido (especialmente derivados de la oxima, oxina y β -dicetonas). El cobre extraído en la fase orgánica se reextrae de la misma con electrolito de retorno (disolución de ácido sulfúrico), obtenido en la electrolisis del metal.

El tratamiento hidrometalúrgico está formado por una serie de etapas que forman dos bloques operacionales. En el primer bloque de estas etapas se consigue solubilizar al cobre (y otros valores metálicos) contenido en el material de partida. En el segundo bloque tiene lugar el tratamiento de la disolución fértil, recuperándose el cobre y otros valores metálicos.

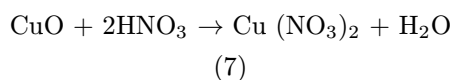
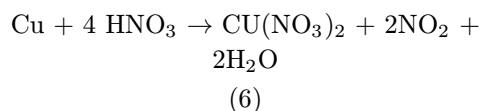
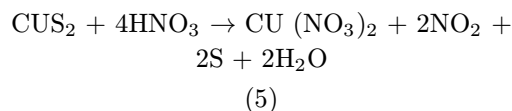
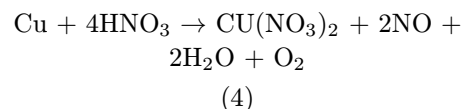
Descripción detallada de la invención

La presente invención aprovecha junto al alto contenido en cobre, de estas materias primas y secundarias, no solo el efecto lixivante del ácido nítrico sino también su carácter fuertemente oxidante, que permite la fácil oxidación de algunos de los componentes de estos minerales y materiales, facilitando su subsiguiente puesta en disolución.

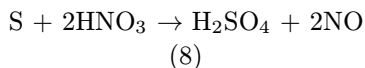
En el caso de los sulfuros de cobre las reacciones que tienen lugar son muchas e idealmente dan como producto final azufre elemental, por ejemplo:



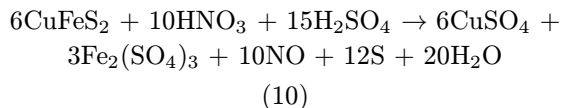
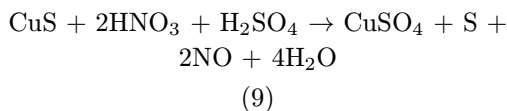
mientras que en el caso de los polvos de fundición de cobre, y dependiendo de la composición y del carácter más o menos oxidado de los mismos, algunas de las reacciones que se producen son:



Sin embargo, lo que ocurre normalmente es que parte o todo el azufre se oxida a sulfato:



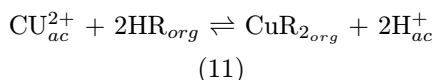
Con lo que en realidad tienen lugar una serie de reacciones secundarias como:



obteniéndose en el material activado final una mezcla de sales de cobre y otros elementos, en las que los sulfatos serán predominantes según si la reacción [8] se completa en un mayor o menor grado.

Una vez activado el material de partida, el producto de esta etapa se lixivia con agua para solubilizar al cobre. Esta lixiviación se puede llevar a cabo a un pH determinado que permita la obtención de disoluciones fértiles de la máxima pureza respecto al cobre.

Conseguida la solubilización del cobre (y eventualmente de otros metales de interés) y después de los tratamientos convencionales de filtración, etc., el cobre se separa de la disolución de lixiviación mediante extracción con disolventes. Como agentes de extracción del cobre se pueden emplear agentes de extracción de tipo ácido, especialmente derivados de la oxima, oxina y β -dicetonas. La extracción de cobre está representada por el equilibrio:



En esta ecuación, HR representa a la molécula del agente de extracción y ac y org a las fases acuosas y orgánicas respectivamente.

Se describe a continuación el procedimiento objeto de la presente invención, haciendo referencia a la figura única, que representa a un diagrama de flujo simplificado del mismo.

La etapa de activación (etapa I) del material de partida (S1), ya sea un mineral sulfurado (por ejemplo un concentrado de calcopirita) o un material metálico oxidado (por ejemplo un polvo de fundición), se lleva a cabo a temperaturas comprendidas entre 15 y 45°C, preferentemente 20°C, presión atmosférica y durante un período de tiempo que depende de la cantidad del material a tratar y de la concentración del ácido nítrico que se emplea en esta activación.

Preferentemente se recomiendan períodos de tiempo no inferiores a 24 horas en el caso de los sulfuros de cobre, mientras que en el caso de los materiales metálicos oxidados preferentemente la activación se realiza con tiempos no inferiores a las dos horas. En cuanto a la cantidad de ácido nítrico necesaria para la activación del material de partida, preferentemente ésta debe estar comprendida entre 1 kg de ácido nítrico concentrado/1 kg de material de partida y 4 kg de ácido

nítrico concentrado/1 kg de material de partida. En esta etapa de activación se producen vapores nítricos y/o nitrosos (G1) que pueden ser recogidos en una torre de absorción (etapa II) para su transformación en HNO_3 y regenerar el reactivo de ataque de la etapa I.

Como resultado de la etapa de activación se obtiene un material (S1A) que se lleva a una etapa de lixiviación con agua (etapa III). Esta etapa se lleva a cabo a temperaturas comprendidas entre 15 y 45°C, presión atmosférica y con un tiempo de residencia comprendido entre 15 minutos y dos horas. En el caso de que se quieran obtener en esta etapa disoluciones de cobre más puras, el pH de la pulpa se ajusta a valores comprendidos entre 2,5 y 4,0, el ajuste del pH se puede realizar con el neutralizante más adecuado (CaO, MgO, NaOH, etc.).

La etapa de lixiviación da lugar a una disolución (L1), que fundamentalmente contiene cobre, y a un residuo (S2) en el que pueden encontrarse otros elementos contenidos en el material de partida. Estos se recuperan, según sus respectivas leyes, de este residuo.

Después de las correspondientes operaciones (por ejemplo, una separación sólido-líquido), la disolución de lixiviación cargada pasa a una serie de etapas donde se separa y recupera el cobre.

La separación y recuperación de este metal se lleva a cabo mediante un circuito de extracción con disolventes que emplea agentes de extracción de tipo ácido.

La etapa de extracción de cobre (etapa IV) se puede realizar empleando preferentemente derivados de la oxima, oxina y β -dicetonas (por ejemplo los productos comerciales LIX 84, LIX 984, Kelex 120, MOC-45, LIX 54, etc.); LIX es una marca registrada por Henkel Co., Kelex es una marca registrada por Sherex, MOC es una marca registrada por Allied Signal Chemicals. La extracción de cobre con estos reactivos de extracción se lleva a cabo a temperaturas comprendidas entre 15 y 45°C, un tiempo de residencia comprendido entre 5 y 30 minutos y diluyendo el agente de extracción en un diluyente orgánico alifático y/o aromático, por ejemplo n-decano.

La fase orgánica cargada con cobre (L2) pasaría a una etapa de reextracción (etapa V) donde se recuperaría este metal empleando una disolución de ácido sulfúrico, preferentemente electrolito de retorno. En el diagrama de flujo de la figura única, la fase orgánica regenerada corresponde a L3, el electrolito de retorno a L4 y la fase acuosa cargada que va a la recuperación de cobre mediante electroobtención a L5.

Del refinado (L6) obtenido de la operación de extracción, prácticamente exento de cobre, se recuperarían o eliminarían otros elementos valiosos o tóxicos, provenientes del material de partida, y que pudieran estar contenidos en el mismo. Esta recuperación se realizaría en una serie de etapas cuyo número y secuencia no es esencial y se adaptaría a la composición de la disolución acuosa.

Ejemplo nº 1

Se partió de un polvo de fundición de cobre que presentaba la composición, en cuanto a los elementos más significativos, que se muestra en la Tabla 1.

TABLA 1

Elemento	Cu	Fe	Mo	As
%	74,0	4,5	0,09	0,18

5 gramos de este polvo de fundición se activaron o curaron, en un reactor, con 20 gramos de ácido nítrico concentrado durante dos horas, a 20°C y presión atmosférica. El material resultante de esta operación se lixivió, con 100 cm³ de agua, en un reactor durante dos horas a una temperatura de 20°C y presión atmosférica. Se separó por filtración un residuo y una disolución cuya composición se muestra en la Tabla 2.

TABLA 2

Elemento	Cu	Fe	Mo	As
g/l	27,8	0,13	0,003	0,03

Ejemplo n° 2

5 gramos del polvo de fundición cuya composición se muestra en la Tabla 1 del ejemplo n° 1, se activaron en un reactor a 20°C, un tiempo de dos horas y presión atmosférica, con 10 gramos de ácido nítrico concentrado. Una vez transcurrido el tiempo de reacción, el material resultante se lixivió con 1500 cm³ de agua durante una hora, a una temperatura de 20°C y presión atmosférica. Se separó por filtración un residuo y una disolución cuya composición se muestra en la Tabla 3.

TABLA 3

Elemento	Cu	Fe	Mo	As
g/l	1,8	0,004	-	0,001

De la disolución obtenida se tomaron 40 cm³ y se llevaron a un reactor termostatzado a 20°C, al que se le añadieron 40 cm³ de una fase orgánica de LIX 860 al 10 % v/v en n-decano. Esta mezcla se agitó durante diez minutos, dejando a continuación separar las fases. La Tabla 4 muestra la composición de las dos fases obtenidas.

TABLA 4

Elemento	Cu	Fe	Mo	As
F. acuosa, g/l	0,02	0,004	-	0,001
F. orgánica, g/l	1,78	-	-	-

30 cm³ de la fase orgánica cargada con cobre se llevaron a un reactor termostatzado a 20°C y se añadieron 30 cm³ de una fase acuosa que contenía 25 g/l de cobre y 190 g/l de ácido sulfúrico. La mezcla se agitó durante cinco minutos, dejando separar las fases. La composición de las mismas se muestra en la Tabla 5.

TABLA 5

Elemento	Cu
Fase acuosa, g/l	26,38
Fase orgánica, g/l	0,4

Ejemplo n° 3

Se partió del concentrado de calcopirita (CuFeS₂), cuya composición se muestra en la Tabla 6.

TABLA 6

Elemento	Cu	Fe	S
%	29,0	27,8	31,4

5 gramos de este mineral se activaron o curaron en un reactor, con 5 gramos de ácido nítrico concentrado a 20°C y presión atmosférica. A las 24 horas se volvieron a añadir otros cinco gramos de HNO₃ concentrado sobre la masa reaccionante y en las mismas condiciones que las descritas. Transcurridas otras 24 horas, se adicionaron otros cinco gramos de HNO₃ concentrado sobre la mezcla de reacción y manteniendo el resto de las condiciones experimentales sin alterar. Veinticuatro horas después, el material resultante de la activación se lixivió en un reactor a 20°C, presión atmosférica y durante quince minutos, con 200 cm³ de agua, ajustando el pH de la pulpa a un valor de 3,0 con NH₄OH. Se separó por filtración un residuo y una disolución cuya composición se muestra en la Tabla 7.

TABLA 7

Elemento	Cu	Fe	SO ₄ ²⁻
g/l	6,1	0,02	11,5

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la recuperación de cobre de minerales y materiales metálicos oxidados y/o sulfurados, **caracterizado** por la activación de los mismos con ácido nítrico, por la lixiviación, del material resultante de la activación, con agua a un valor de pH adecuado y la recuperación del cobre de la disolución fértil mediante extracción con disolventes empleando agentes de extracción de tipo ácido.

2. Procedimiento según la reivindicación 1 que se **caracteriza** porque el material que se trata puede ser un concentrado de sulfuros de cobre, aunque estos se encuentren impurificados por otros elementos metálicos.

3. Procedimiento según la reivindicación 1 **caracterizado** porque el material a tratar puede ser una mezcla de especies oxidadas de cobre, aunque estas se encuentren impurificadas por otros elementos metálicos y/o especies sulfuradas.

4. Procedimiento según las reivindicaciones 1, 2 y 3 **caracterizado** porque la etapa de activación o curado se lleva a cabo con ácido nítrico, a temperaturas comprendidas entre 15 y 45°C,

presión atmosférica y tiempos de reacción no inferiores a dos horas (en el caso de los materiales oxidados) y no inferiores a veinticuatro horas (para los minerales sulfurados).

5. Procedimiento según las reivindicaciones 1, 2, 3 y 4 que se **caracteriza** porque el material resultante de la etapa de activación se lixivia con agua, a valores de pH comprendidos entre 2,5 y 4,0, temperaturas comprendidas entre 15 y 45°C, presión atmosférica y tiempos de reacción comprendidos entre quince minutos y dos horas.

6. Procedimiento según las reivindicaciones 1, 2, 3, 4 y 5 **caracterizado** porque la separación y recuperación del cobre de la disolución de lixiviación se lleva a cabo mediante extracción con disolventes.

7. Procedimiento según las reivindicaciones 1, 2, 3, 4, 5 y 6 que se **caracteriza** porque permite la inclusión de etapas intermedias y/o adicionales, que permiten la separación y recuperación de otras especies metálicas o no metálicas que están presentes en el material de partida y a la regeneración del reactivo de ataque en la etapa de activación.

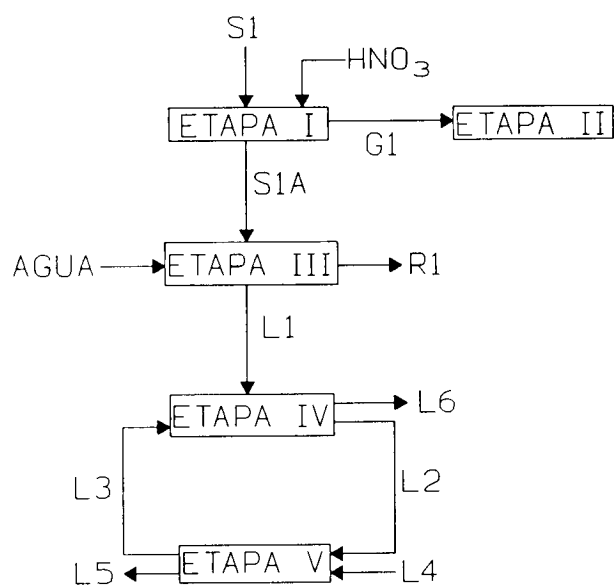


FIGURA UNICA



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA

- ⑪ ES 2 129 328
⑫ N.º solicitud: 9601357
⑬ Fecha de presentación de la solicitud: 14.06.96
⑭ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑮ Int. Cl.⁶: C22B 15/00, 3/06

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
E	ES 2123417 A (C.S.I.C.) 01.01.1999, todo el documento.	1-7
X	US 4065300 A (POARCH A.L.) 27.12.1977, todo el documento.	1
X	US 4670051 A (SCHNEIDER J.C.) 02.06.1987, todo el documento.	1-3
A	WO 9417216 A (R & O MINING PROCESSING LTD) 04.08.1994, todo el documento.	1-7
A	EP 339558 A (HENKEL CORPORATION) 02.11.1989, página 4, líneas 23-32.	6

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones

☐ para las reivindicaciones n.º:

Fecha de realización del informe 22.01.99	Examinador E. Arias Pérez-Illzarbe	Página 1/1
--	---------------------------------------	---------------